LSA/BB-SS SEARCH: "FR 2732356"

File 351: DERWENT WPI 1963-1997/UD=9807; UP=9804; UM=9802 (c) 1998 Derwent Info Ltd *File 351: Enter HELP NEWS 351 for info. about changes in DWPI coverage. Output formats have changed for 1998. Enter HELP FORM351 for details. 69/634,415 # 6 Items Description Set ? s pn=fr 2732356 1 PN=FR 2732356 S2 ? tpe 2/9 2/9/1 DIALOG(R) File 351: DERWENT WPI (c) 1998 Derwent Info Ltd. All rts. reserv. 010958388 WPI Acc No: 96-455338/199645 XRAM Acc No: C96-142839 XRPX Acc No: N96-383665 Compsns. useful for removing water from a solid surface - contg. 3-10C fluorocarbon, a co-solvent and an imidazoline surfactant Patent Assignee: SOLVAY SA (SOLV) Inventor: BARTHELMEY P; PAULUS M; PUTTEMAN R; BARTHELEMY P Number of Countries: 061 Number of Patents: 004 Patent Family: Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Main IPC Week WO 9630487 A1 19961003 WO 96EP1232 A 19960319 C11D-003/43 199645 B FR 2732356 A1 19961004 FR 953931 A 19950331 C11D-007/30 AU 9652728 A 19961016 AU 9652728 A 19960319 C11D-003/43 199646 199706 EP 817830 A1 19980114 EP 96909107 A 19960319 C11D-003/43 199807 WO 96EP1232 A 19960319 Priority Applications (No Type Date): FR 953931 A 19950331 Cited Patents: 3.Jnl.Ref; FR 2217045; JP 3186305; JP 5168805; SU 1825367; US 4763423 Patent Details: Patent Kind Lan Pg Filing Notes Application Patent WO 9630487 A1 F 15 Designated States (National): AL AU BB BG BR CA CN CZ EE GE HU IS JP KP KR LK LR LS LT LV MG MK MN MX NO NZ PL RO SG SI SK TR TT UA US UZ VN Designated States (Regional): AT BE CH DE DK EA ES FI FR GB GR IE IT KE LS LU MC MW NL OA PT SD SE SZ UG FR 2732356 A1 10 AU 9652728 A Based on WO 9630487

WO 9630487

Based on

Designated States (Regional): BE DE ES GB IT NL

EP 817830 A1 F

LSA/BB-SS SEARCH: "FR 2732356"

Abstract (Basic): WO 9630487 A

Compsns. comprise a 3-10C fluorohydrocarbon (I), a co-solvent (II) and a surfactant comprising at least one imidazoline (III).

(I) is pref. a hydrofluoroalkane of formula CaHbFc (Ib) in which a is a whole no. 3-8, b is a whole no. of from 1 to (a+2) and c is a whole no. of up to (2a+1). Pref. (Ib) has 4-6C, partic. where (I) is 1,1,1,3,3pentafluorobutane (Ic).

Co-solvent (II) is pref. chosen from 5-10C (cyclo)alkanes, 1-10C alcohols, 3-8C ketones, 2-8C esters, 2-8C ethers, 1-3C chlorinated hydrocarbons and 2-4C chlorofluorohydrocarbons.

USE - The compsns. are esp. useful for eliminating water from solid surfaces, esp. in the prodn. of high precision parts in the electrical, electronic, optical and mechanical industries where the adherent film of moisture on the surface of the articles has a deleterious effect on the mfg. process or the prod.

ADVANTAGE - The compsns. give excellent removal of water from solid surfaces can be re-used for long periods without losing their water removal efficiency, exhibit good solubilisation of the imidazoline component and do not contribute to destruction of the ozone layer.

Dwg.0/0

Title Terms: COMPOSITION; USEFUL; REMOVE; WATER; SOLID; SURFACE; CONTAIN; FLUOROCARBON; CO; SOLVENT; IMIDAZOLINE; SURFACTANT

Derwent Class: E19; G04; L03; Q76; U11; V04

International Patent Class (Main): C11D-003/43; C11D-007/30 International

Patent Class (Additional): B01D-012/00; C11D-007/50;

C23G-005/028; F26B-005/00

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): E07-D09C; E10-H04A3; G04-B08; L03-J

Manual Codes (EPI/S-X): U11-A10; U11-C06A1B; V04-R03L; V04-X

Chemical Fragment Codes (M3):

- *01* H6 H601 H607 H608 H609 H681 H682 H684 H685 H689 M210 M213 M214 M220 M221 M222 M223 M231 M250 M280 M281 M314 M316 M320 M321 M322 M323 M331 M332 M340 M342 M343 M344 M363 M391 M392 M393 M416 M620 M782 M903 M904 Q336 Q454 Q465 Q615 Q616 9645-E4101-M
- *02* F011 F012 F523 H1 H100 H181 H182 H2 H201 H401 H481 H715 H721 L640 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M281 M311 M312 M313 M314 M315 M316 M321 M331 M332 M333 M340 M342 M383 M391 M413 M510 M521 M530 M540 M782 M903 M904 Q336 Q454 Q465 Q615 Q616 9645-E4102-M

Generic Compound Numbers: 9645-E4101-M; 9645-E4102-M

INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

11) N° de publication :

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

21) N° d'enregistrement national :

2 732 356

95 03931

(51) Int Cl⁶: C 11 D 7/30, 7/50, B 01 D 12/00

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

ŔΊ

BEST AVAILABLE COPY

- (22) Date de dépôt : 31.03.95.
- (30) Priorité :

- (71) Demandeur(s): SOLVAY SA SOCIETE ANONYME BELGE BE.
- (43) Date de la mise à disposition du public de la demande : 04.10.96 Bulletin 96/40.
- (56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule.
- 60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :
- (72) Inventeur(s): BARTHELEMY PIERRE, PAULUS MIREILLE et PUTTEMAN ROBERT.
- 73) Titulaire(s) :
- (74) Mandataire : SOLVAY SA.
- COMPOSITIONS COMPRENANT UN HYDROFLUOROCARBURE ET PROCEDE D'ELIMINATION D'EAU D'UNE SURFACE SOLIDE.
- (57) Compositions comprenant un hydrofluorocarbure en C3-C10, un cosolvant et un agent tensioactif comprenant au moins une imidazoline, utilisables pour éliminer de l'eau d'une surface solide.

R 2 732 356 - A1

Compositions comprenant un hydrofluorocarbure et procédé d'élimination d'eau d'une surface solide

La présente invention se rapporte à des compositions à base d'un hydrofluorocarbure et à un procédé d'élimination d'eau d'une surface solide au moyen de ces compositions.

Dans les industries électrique, électronique, optique et mécanique notamment, en particulier au cours de la production de pièces de haute précision, il peut arriver que celles-ci entrent, intentionnellement ou non, en contact avec de l'eau ou de l'humidité. L'eau risque d'adhérer à la surface de ces pièces et de provoquer ensuite certains effets néfastes au cours d'étapes ultérieures de leur mise en oeuvre ou altérer leur qualité. Il est dès lors indispensable, pour de nombreuses pièces de précision, d'être complètement débarrassées de l'eau adhérant à leur surface. Cette opération d'élimination d'eau de la surface peut notamment être réalisée par déplacement de l'eau, au moyen d'un liquide organique dense, non miscible à l'eau et contenant éventuellement un agent tensioactif.

De nombreuses compositions à base d'hydrofluorocarbures pour l'élimination d'eau par déplacement de celle-ci ont déjà été proposées, notamment des compositions à base de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane. En particulier, dans la demande de brevet JP-A-05/168805, on décrit des compositions constituées de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, d'un solvant soluble dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et d'un agent tensioactif, sélectionné parmi les sels dérivés d'acides monocarboxyliques aliphatiques gras et de monoamines aliphatiques grasses.

Lorsqu'on utilise ces compositions connues pour éliminer de l'eau d'une surface solide, de très petites gouttelettes d'eau sont néanmoins souvent retenues à la surface. De plus, de telles compositions forment parfois des émulsions avec l'eau, ce qui rend difficile la séparation ultérieure de la composition et de l'eau déplacée. Ces compositions s'épuisent parfois très vite, de sorte qu'après quelques cycles d'utilisation pour l'élimination de l'eau de la surface de pièces, elles perdent toute leur efficacité.

Des compositions qui évitent cet inconvénient comprennent du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane et une imidazoline (demande de brevet français

30

5

10

15

20

* 15 * a \$ a

5

10

15

20

25

30

35

94.06237). Le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane présente toutefois un potentiel de destruction de l'ozone (ODP) non nul.

Il est cependant exclu de substituer le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane tel quel au 1,1-dichloro-1-fluoroéthane, car les imidazolines sont généralement insolubles dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane.

On a maintenant trouvé un moyen de solubiliser les imidazolines dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et, de manière plus générale, dans les hydrofluorocarbures, lesquels présentent un potentiel de destruction de l'ozone nul, permettant ainsi d'obtenir des compositions présentant une bonne aptitude à l'élimination d'eau de surfaces solides, sans présenter les inconvénients sus-mentionnés des compositions connues.

L'invention concerne dès lors des compositions comprenant un hydrofluorocarbure en C3-C10, un co-solvant et un agent tensioactif, ce dernier comprenant au moins une imidazoline.

Par hydrofluorocarbure en C3-C10, on entend désigner les hydrocarbures saturés, aliphatiques ou alicycliques, comprenant de 3 à 10 atomes de carbone, au moins un atome de fluor et au moins un atome d'hydrogène. En particulier, des hydrofluorocarbures utilisables dans les compositions selon l'invention sont les hydrofluoroalcanes de formule générale $C_aH_bF_c$, dans laquelle a est un nombre entier de 3 à 8, b est un nombre entier de 1 à (a+2) et c est un nombre entier de a à (2a+1). Les hydrofluoroalcanes tels que définis ci-dessus, contenant de 4 à 6 atomes de carbone sont préférés. A titre d'exemple, l'hydrofluoroalcane des compositions selon l'invention peut être sélectionné parmi les composés de formule brute $C_4H_5F_5$, $C_4H_4F_6$ et $C_5H_2F_{10}$, comme le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc), le 1,1,1,2,2,4-hexafluorobutane (HFC-356mcf) et le 1,1,1,2,2,3,4,6,6,6-décafluoropentane (HFC-4310mee). Le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane convient très bien. Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des mélanges d'hydrofluorocarbures.

Par co-solvant, on entend désigner un composé organique, ou un mélange de plusieurs composés organiques, miscible avec l'hydro-fluorocarbure dans des proportions pondérales de 1:100 à 1:1 et dans lequel l'imidazoline présente une solubilité d'au moins environ 0,002 % en poids.

Des co-solvants utilisables dans les compositions selon l'invention comprennent les alcanes en C5-C10, les cycloalcanes en C5-C10, les alcools en C1-C10 (par exemple le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol

et le décanol), les cétones en C3-C8 (par exemple l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylbutylcétone et la diéthylcétone), les esters en C2-C8 (par exemple, le formiate de méthyle, le formiate d'éthyle, l'acétate de méthyle et l'acétate d'éthyle), les éthers en C2-C8 (par exemple le diéthyléther, le méthyléthyléther, le tétrahydrofurane et le 1,4-dioxane), les hydrocarbures chlorés en C1-C3 (par exemple le dichlorométhane, le 1,2-dichloroéthylène-trans et le 1,2-dichloroéthylène-cis) et les hydrocarbures chlorofluorés en C2-C4 (par exemple le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane).

Par imidazoline, on entend désigner tout composé organique comprenant une structure

5

10

15

20

25

Selon une forme de réalisation préférée des compositions selon l'invention, l'imidazoline répond à la formule

dans laquelle R représente une chaîne alkyle ou alcènyle contenant au moins 2 atomes de carbone, Y représente un groupement hydroxyle ou amino et n est un nombre entier au moins égal à 1. Dans cette forme de réalisation préférée des compositions selon l'invention, le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne alkyle ou alcènyle R ne dépasse pas en général 25, de préférence 20. Les imidazolines dans lesquelles R est une chaîne alkyle ou alcènyle comprenant au moins 6, de préférence au moins 10, atomes de carbone sont particulièrement préférées. Tout particulièrement préférées sont les imidazolines dans lesquelles R comprend 11 ou 17 atomes de carbone. Dans cette forme de réalisation préférée des compositions selon l'invention, le nombre entier n ne dépasse pas en général 20, de préférence 12. Les imidazolines dans lesquelles n est égal à 2 sont particulièrement préférées. Les imidazolines dans lesquelles R comprend 11 ou 17 atomes de carbone et n est égal à 2 sont particulièrement avantageuses, particulièrement celles dans lesquelles R comprend 17 atomes de carbone, n est

égal à 2 et Y est un groupement amino.

* * *

L'imidazoline utilisée dans les compositions selon l'invention, peut être sous la forme de base libre ou sous la forme de sel mono- ou dicarboxylate. Dans le cas où l'imidazoline est sous la forme de sel mono- ou dicarboxylate, la partie carboxylate est de préférence dérivée d'un acide gras, saturé ou insaturé, contenant de 4 à 22 atomes de carbone. De bons résultats ont été obtenus avec les oléates et les laurates. Selon une forme de réalisation avantageuse des compositions selon l'invention, l'imidazoline est sous la forme de base libre ou sous la forme de sel monocarboxylate.

10

5

Des imidazolines utilisables dans cette forme de réalisation des compositions selon l'invention, sont bien connues, et peuvent notamment être synthétisées par réaction, à haute température, d'acides gras, saturés ou insaturés, répondant à la formule RCOOH, avec des éthylènediamines substituées de formule NH₂-CH₂-CH₂-NH-(CH₂)_n-Y. On les trouve également dans le commerce, notamment sous les noms de SERVAMIN KOO 360 et SERVAMIN KOO 330 (vendus par la firme SERVO), de IMIDAZOLINE 18NH, IMIDAZOLINE 18OH, IMIDAZOLINE 12NH et IMIDAZOLINE 12OH (vendus par la firme LAKELAND) et de MIRAMINE HDO (vendu par la firme RHONE-POULENC).

20

15

Dans les compositions selon l'invention, la teneur en hydrofluorocarbure est avantageusement au moins égale à 50 %, de préférence au moins égale à 60 %, du poids total de la composition. La teneur en hydrofluorocarbure n'excède pas généralement 97,5 %, de préférence 95 % et de manière particulièrement préférée 90 % du poids total de la composition.

25

Dans les compositions selon l'invention, la teneur en co-solvant est avantageusement au moins égale à 2 %, de préférence au moins égale à 4 %, et de manière particulièrement préférée au moins égale à 10 %, du poids total de la composition. La teneur en co-solvant n'excède pas généralement 49 %, de préférence 39 % et de manière particulièrement préférée 35 %, du poids total de la composition.

30

Dans les compositions selon l'invention, la teneur en imidazoline est avantageusement au moins égale à 0,001 %, de préférence au moins égale à 0,01 %, du poids total de la composition. La teneur en imidazoline n'excède pas généralement 5 %, de préférence 1 %, du poids total de la composition.

Les compositions selon l'invention peuvent contenir, en plus de l'hydrofluorocarbure, du co-solvant et de l'agent tensioactif, des additifs permettant d'améliorer les performances des compositions lors de leur utilisation, tels que des stabilisants, des désémulsionnants et/ou des anti-mousses.

Dans les compositions de l'invention, l'agent tensioactif peut contenir, en plus de l'imidazoline, un ou plusieurs autres agents tensioactifs.

Les compositions renfermant un azéotrope entre l'hydrofluorocarbure et le co-solvant sont préférées. A titre d'exemples de telles compositions, on peut citer les compositions renfermant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane avec du méthanol, de l'éthanol, du dichlorométhane et/ou du 1,2-dichloro-éthylène-trans.

Les compositions constituées essentiellement de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de 1,2-dichloroéthylène-trans et d'au moins une imidazoline sont particulièrement préférées.

Les compositions selon l'invention sont des compositions liquides qui sont particulièrement bien adaptées pour déplacer de l'eau de surfaces solides. Elles satisfont en effet aux critères les plus sévères applicables aux compositions utilisées pour éliminer de l'eau de surfaces solides, par déplacement de celle-ci. Ainsi, elles sont particulièrement efficaces pour déplacer plus de 70 %, généralement au moins 95 %, voire la totalité de l'eau présente sur une surface solide. Le déplacement de l'eau est très rapide. Dans cette application, les compositions selon l'invention présentent l'avantage qu'elles ne forment pas d'émulsion avec l'eau, mais favorisent au contraire la formation de deux phases superposées, dont l'une (la phase inférieure) est constituée essentiellement par la composition selon l'invention dans laquelle un peu d'eau peut éventuellement être dissoute et dont l'autre (la phase supérieure) est constituée essentiellement par l'eau déplacée. Cela permet une séparation ultérieure simple entre l'eau déplacée et la composition. Les compositions selon l'invention présentent l'avantage supplémentaire qu'elles se prêtent à un grand nombre d'utilisations successives, sans que leur constitution subisse une modification sensible. Le co-solvant et l'agent tensioactif ne sont en effet pas extraits significativement des compositions par l'eau qui est déplacée et séparée ultérieurement de cellesci.

Les compositions selon l'invention conviennent pour le séchage d'une grande variété de matériaux différents. Elles conviennent notamment pour

15

20

25

5

10

35

le séchage de pièces ou de matériaux en métal, en verre, en céramique, en pierres précieuses ou en plastique.

L'invention concerne dès lors également un procédé d'élimination d'eau d'une surface solide, qui se caractérise en ce qu'on traite la surface avec une composition selon l'invention.

Pour traiter la surface solide avec la composition selon l'invention, on peut par exemple la soumettre à une pulvérisation, à une aspersion, à un badigeonnage par la composition ou à une immersion dans un bain de la composition. Selon une forme de réalisation préférée du procédé selon l'invention, on traite la surface solide par immersion dans un bain de la composition. Dans ce cas, le bain est, d'une manière particulièrement préférée, à l'ébullition.

Les exemples non limitatifs qui suivent sont donnés à titre d'illustration. Exemple 1

Une composition selon l'invention a été préparée en mélangeant 70 parts en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et 30 parts en poids de 1,2-dichloroéthylène-trans, proportions dans lesquelles ces composés forme un azéotrope, puis en rajoutant 0,2 part en poids d'imidazoline SERVAMIN KOO 330. On a observé que l'imidazoline se dissout quasi totalement dans le mélange azéotropique de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et de 1,2-dichloroéthylène-trans.

Exemple 2 (comparaison)

5

10

15

20

25

On a mélangé 100 parts en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane et 0,2 part en poids d'imidazoline SERVAMIN KOO 330. Aucune dissolution de l'imidazoline dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane n'a été observée.

La comparaison des exemples 1 et 2 démontre que l'imidazoline est solubilisée dans les compositions selon l'invention comprenant du 1,2-dichloroéthylène-trans en tant que co-solvant, alors qu'elle est insoluble dans le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane seul.

REVENDICATIONS

- 1 Compositions comprenant un hydrofluorocarbure en C3-C10, un cosolvant et un agent tensioactif, ce dernier comprenant au moins une imidazoline.
- 2 Compositions selon la revendication 1, dans lesquelles l'hydro-fluorocarbure est un hydrofluoroalcane de formule générale $C_aH_bF_c$, dans laquelle a est un nombre entier de 3 à 8, b est un nombre entier de 1 à (a+2) et c est un nombre entier de a à (2a+1).

5

10

15

20

25

- 3 Compositions selon la revendication 2, dans lesquelles l'hydrofluoroalcane contient de 4 à 6 atomes de carbone.
- 4 Compositions selon une quelconque des revendications 1 à 3, dans lesquelles le co-solvant est sélectionné parmi les alcanes en C5-C10, les cycloalcanes en C5-C10, les alcools en C1-C10, les cétones en C3-C8, les esters en C2-C8, les éthers en C2-C8, les hydrocarbures chlorés en C1-C3 et les hydrocarbures chlorofluorés en C2-C4.
- 5 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lesquelles l'imidazoline répond à la formule

dans laquelle R représente une chaîne alkyle ou alcènyle, Y représente un groupement hydroxyle ou amino et n est un nombre entier au moins égal à 1.

- 6 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, contenant, par rapport au poids total de la composition, de 50 à 97,5 % d'hydrofluorocarbure, de 2 à 49 % de co-solvant et de 0,001 à 5 % d'imidazoline.
- 7 Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, contenant, par rapport au poids total de la composition, de 60 à 95 %

d'hydrofluorocarbure, de 4 à 39 % de co-solvant et de 0,01 à 1 % d'imidazoline.

8 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, constituées essentiellement de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, de 1,2-dichloro-éthylène-trans et d'au moins une imidazoline.

- 9 Compositions selon la revendication 8, contenant 70 parts en poids de 1,1,1,3,3-pentafluorobutane, 30 parts en poids de 1,2-dichloroéthylènetrans et 0,2 part en poids d'imidazoline.
- 10 Procédé d'élimination d'eau d'une surface solide, caractérisé en ce qu'on traite la surface avec une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

2732356

N° d'enregistrement national

RAPPORT DE RECHERCHE **PRELIMINAIRE**

PROPRIETE INDUSTRIELLE

INSTITUT NATIONAL

établi sur la base des dernières revendications déposées avant le commencement de la recherche FA 513186 FR 9503931

atégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	concernées de la demande examinée	
A	FR-A-2 217 045 (DU PONT) 6 Septembre 1974 * page 8, ligne 1 - page 11, ligne 38; revendications 1-6,14; tableau 2 *	1-5,10	
D,A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9331 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E19, AN 93-247650 & JP-A-05 168 805 (ASAHI GLASS CO LTD) , 2 Juillet 1993 * abrégé *	1-4,6,10	
\	DATABASE WPI Section Ch, Week 9445 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 94-365095 & SU-A-1 825 367 (SINTEZPAV SCI PRDN ASSOC) , 30 Juin 1993 * abrégé *	1,4,6,10	
۸	US-A-4 763 423 (KEMP JR PRESTON B) 16 Août 1988 * revendications *	1,5,10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL-6)
4	DATABASE WPI Section Ch, Week 9139 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class E13, AN 91-283994 & JP-A-03 186 305 (TOA GOSEI CHEM IND LTD) , 14 Août 1991 * abrégé *	1,10	B01D F26B C23G
	Date d'achèvement de la recherche		Examinates

EPO PORM 1503 03.82 (POICE3)

1

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

- X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication
- ou arrière-plan technologique général
- O : divulgation non-écrite P : document intercalaire

- - T: théorie ou principe à la base de l'invention
 E: document de brevet bénéficiant d'une date antérieure
 à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date
 de dépôt ou qu'à une date postérieure.
 D: cité dans la demande
 L: cité pour d'autres raisons

- & : membre de la même famille, document correspondant